

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/008461

International filing date: 27 April 2005 (27.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-153709  
Filing date: 24 May 2004 (24.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 26 May 2005 (26.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

27. 4. 2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 5 月 2 4 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 5 3 7 0 9

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

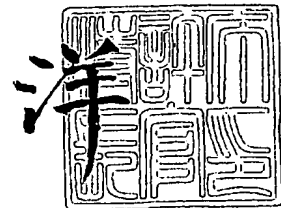
J P 2 0 0 4 - 1 5 3 7 0 9

出 願 人  
Applicant(s): 昭和電工株式会社

2 0 0 5 年 4 月 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 1043755  
【提出日】 平成16年 5月24日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 H01L 33/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社内  
    【氏名】 小早川 真人  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉縣市原市八幡海岸通5-1 昭和電工株式会社内  
    【氏名】 奥山 峰夫  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉縣市原市八幡海岸通5-1 昭和電工株式会社内  
    【氏名】 坂東 章  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社内  
    【氏名】 友澤 秀喜  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉縣市原市八幡海岸通5-1 昭和電工株式会社内  
    【氏名】 三木 久幸  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002004  
    【氏名又は名称】 昭和電工株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100099759  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 青木 篤  
    【電話番号】 03-5470-1900  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100077517  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 石田 敬  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100087413  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 古賀 哲次  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100080919  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 田崎 豪治  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100082898  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 西山 雅也  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 209382  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0200971

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

結晶基板上に形成された、III 族窒化物半導体（組成式  $Al_xGa_yIn_zN_{1-a}M_a$  :  $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$  かつ  $x+y+z=1$  であり、そして M は窒素 (N) とは別の第 V 族元素を表し、 $0 \leq a < 1$  である。) を含む III 族窒化物半導体発光素子であって、結晶基板側より n 型層、発光層および p 型層をこの順序で有し、n 型層にゲルマニウム (Ge) がドーピングされた領域を含み、かつ n 型層よりもキャリア濃度の低い下地層を n 型層と結晶基板との間に有することを特徴とする III 族窒化物半導体発光素子。

## 【請求項 2】

Ge を含む領域が、Ge の原子濃度を周期的に変化させた構造を有する請求項 1 に記載の III 族窒化物半導体発光素子。

## 【請求項 3】

Ge を含む領域が、Ge がドーピングされた III 族窒化物半導体層と、アンドープの III 族窒化物半導体層とを交互に周期的に積層させた構造から構成されている請求項 1 または 2 に記載の III 族窒化物半導体発光素子。

## 【請求項 4】

Ge がドーピングされた領域において、より高濃度に Ge がドーピングされた III 族窒化物半導体層の層厚が、より低濃度に Ge がドーピングされた III 族窒化物半導体層の層厚以下である請求項 2 または 3 に記載の III 族窒化物半導体発光素子。

## 【請求項 5】

Ge がドーピングされた n 型層の Ge 原子の濃度が、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  以上で  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以下である請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の III 族窒化物半導体発光素子。

## 【請求項 6】

キャリア濃度の低い下地層において、Ge 原子の濃度が  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以下である請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の III 族窒化物半導体発光素子。

## 【請求項 7】

n 型層よりもキャリア濃度の低い下地層がアンドープである請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の III 族窒化物半導体発光素子。

## 【請求項 8】

n 型層よりもキャリア濃度の低い下地層に Ge がドーピングされた請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の III 族窒化物半導体発光素子。

## 【請求項 9】

周期的に積層させた構造の周期数が、1 以上 200 以下であることを特徴とする請求項 3 ~ 8 の何れか 1 項に記載の III 族窒化物半導体発光素子。

## 【請求項 10】

n 型層よりもキャリア濃度の低い下地層の膜厚が  $1 \mu\text{m}$  以上  $20 \mu\text{m}$  以下である請求項 7 または 8 に記載の III 族窒化物半導体発光素子。

## 【請求項 11】

n 型層よりもキャリア濃度の低い下地層の膜厚が  $5 \mu\text{m}$  以上  $15 \mu\text{m}$  以下である請求項 7 または 8 に記載の III 族窒化物半導体発光素子。

## 【請求項 12】

n 型層よりもキャリア濃度の低い下地層のキャリア濃度が、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  以下である請求項 7 から 11 の何れか 1 項に記載の III 族窒化物半導体発光素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】III 族窒化物半導体発光素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、n型層にGeがドーピングされた領域を備えているIII族窒化物半導体発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、III族窒化物半導体は、短波長の可視光を放射する発光ダイオード(LED)やレーザダイオード(LD)等のpn接合型構造のIII族窒化物半導体発光素子を構成するための機能材料として利用されている(例えば、特許文献1参照)。例えば、近紫外帯、青色帯、或いは緑色帯の発光を呈するLEDを構成するに際し、n形またはp形の窒化アルミニウム・ガリウム(組成式 $Al_xGa_yN$ :  $0 \leq x, y \leq 1, x+y=1$ )は、クラッド(clad)層を構成するに利用されている(例えば、特許文献2参照)。また、窒化ガリウム・インジウム(組成式 $Ga_yIn_zN$ :  $0 \leq y, z \leq 1, y+z=1$ )は、活性層(発光層)を構成するのに利用されている(例えば、特許文献3参照)。

【0003】

従来のIII族窒化物半導体発光素子にあって、発光層には、n型またはp型のIII族窒化物半導体層が接合させて設けられるが一般的である。高い強度の発光を得るために、ヘテロ(hetero)接合構造の発光部を構成するためである。例えば、ダブルヘテロ(DH)接合構造の発光部を構成するために、発光層は、従来から $Ga_yIn_zN$  ( $0 \leq y, z \leq 1, y+z=1$ )等からなり、n型またはp型III族窒化物半導体層がクラッド(clad)層等として接合されている(例えば、非特許文献1参照)。

【0004】

例えば、n型電極を形成するためのコンタクト層は、従来から、もっぱら、珪素(Si)を添加したIII族窒化物半導体から構成されている。そして、珪素のドーピング量を調整することによって、制御された抵抗率を有する、n型 $Al_xGa_yN$  ( $0 \leq x, y \leq 1, x+y=1$ )層等が利用されている(例えば、特許文献4参照)。

【0005】

また、n型電極を形成するためのコンタクト層は、それよりもキャリア濃度の低い層の上に積層することで高効率なLEDが得られることが、ドーパントにSiを用いた場合において報告されている(例えば、特許文献4参照)。

【0006】

しかしながら、Siをn型層にドーピングしたLEDにおいては、長時間通電することによるSiの結晶内での移動により、エージングにより発光出力が低下する不具合があった。また、場合によっては、逆耐電圧が低下する減少も見られた。そして、特許文献4に記載される高効率なLEDに関しても同様の問題がある。

【0007】

Siに変わるn型ドーパントとしては、ゲルマニウム(Ge)が知られている(例えば、特許文献5参照)。しかし、Siの場合と比較すると、ドーピング効率は低く(非特許文献2参照)、低抵抗のn型III族窒化物半導体層を得るには不利とされている。また、高濃度にGeをドーピングすると、n型III族窒化物半導体層の表面には、平坦性を損なう小孔(pit)が発生する難点があるとされている(非特許文献3参照)。

【0008】

【特許文献1】特開2000-332364号公報

【特許文献2】特開2003-229645号公報

【特許文献3】特公昭55-3834号公報

【特許文献4】特開平9-129920号公報

【特許文献5】特開平4-170397号公報

【非特許文献1】赤崎 勇著、「III-V族化合物半導体」、1995年5月20日

発行、(株)培風館、第13章

【非特許文献2】Jpn. J. Appl. Phys., 31 (9A) (1992)、2883

【非特許文献3】Group III Nitride Semiconductor Compounds (CLARENDON Press. (OXFORD), 1998)、104頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、発光特性に優れ、エージングによる発光出力低下、逆耐電圧減少等の特性変化が極めて少ないIII族窒化物半導体発光素子を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、結晶基板上に形成された、III族窒化物半導体(組成式 $Al_xGa_yIn_zN_{1-a}M_a$ :  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ で且つ、 $x+y+z=1$ であり、そしてMは窒素(N)とは別の第V族元素を表し、 $0 \leq a < 1$ である。)を含むIII族窒化物半導体発光素子であって、結晶基板側よりn型層、発光層、およびp型層をこの順序で有し、n型層にGeがドーピングされた領域を含み、かつn型層よりもキャリア濃度の低い下地層をn型層と結晶基板との間に有することを特徴とするIII族窒化物半導体発光素子を要旨とする。本発明の好適な態様において、Geを含む領域は、Geの原子濃度を周期的に変化させた構造を有する。さらに、本発明の好適な態様において、Geを含む領域は、GeがドーピングされたIII族窒化物半導体層とアンドープのIII族窒化物半導体層とを交互に周期的に積層させた構造から構成されている。本発明のもう1つの好適な態様において、Geがドーピングされた領域において、より高濃度にGeがドーピングされたIII族窒化物半導体層の層厚は、より低濃度にGeがドーピングされたIII族窒化物半導体層の層厚以下である。さらに、本発明の好適な態様において、Geがドーピングされたn型層のGe原子の濃度は、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上で $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。本発明のもう1つの好適な態様において、キャリア濃度の低い下地層におけるGe原子の濃度は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。本発明の好適な態様において、n型層よりもキャリア濃度の低い下地層はアンドープである。さらに、本発明のもう1つの好適な態様において、n型層よりもキャリア濃度の低い上記下地層にGeがドーピングされている。

すなわち、本発明は以下に関する。

(1) 結晶基板上に形成された、III族窒化物半導体(組成式 $Al_xGa_yIn_zN_{1-a}M_a$ :  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ で且つ、 $x+y+z=1$ であり、そしてMは窒素(N)とは別の第V族元素を表し、 $0 \leq a < 1$ である。)を含むIII族窒化物半導体発光素子であって、結晶基板側よりn型層、発光層およびp型層をこの順序で有し、n型層にゲルマニウム(Ge)がドーピングされた領域を含み、かつn型層よりもキャリア濃度の低い下地層をn型層と結晶基板との間に有することを特徴とするIII族窒化物半導体発光素子。

(2) Geを含む領域が、Geの原子濃度を周期的に変化させた構造を有する(1)に記載のIII族窒化物半導体発光素子。

(3) Geを含む領域が、GeがドーピングされたIII族窒化物半導体層と、アンドープのIII族窒化物半導体層とを交互に周期的に積層させた構造から構成されている(1)または(2)に記載のIII族窒化物半導体発光素子。

(4) Geがドーピングされた領域において、より高濃度にGeがドーピングされたIII族窒化物半導体層の層厚が、より低濃度にGeがドーピングされたIII族窒化物半導体層の層厚以下である(2)または(3)に記載のIII族窒化物半導体発光素子。

(5) Geがドーピングされたn型層のGe原子の濃度が、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上で $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下である(1)~(4)の何れかに記載のIII族窒化物半導体発光素子。

(6) キャリア濃度の低い下地層において、Ge原子の濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下である(1)~(5)の何れかに記載のIII族窒化物半導体発光素子。

(7) n型層よりもキャリア濃度の低い下地層がアンドープである(1)～(6)の何れかに記載のIII族窒化物半導体発光素子。

(8) n型層よりもキャリア濃度の低い下地層にGeがドーピングされた(1)～(6)の何れかに記載のIII族窒化物半導体発光素子。

(9) 周期的に積層させた構造の周期数が、1以上200以下であることを特徴とする(3)～(8)の何れかに記載のIII族窒化物半導体発光素子。

(10) n型層よりもキャリア濃度の低い下地層の膜厚が $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下である(7)または(8)に記載のIII族窒化物半導体発光素子。

(11) n型層よりもキャリア濃度の低い下地層の膜厚が $5\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下である(7)または(8)に記載のIII族窒化物半導体発光素子。

(12) n型層よりもキャリア濃度の低い下地層のキャリア濃度が、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下である(7)から(11)の何れかに記載のIII族窒化物半導体発光素子。

#### 【発明の効果】

##### 【0011】

本発明によれば、発光特性に優れ、エージングによる発光出力低下、逆耐電圧減少等の特性変化が極めて少ないIII族窒化物半導体発光素子が得られる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0012】

本発明のIII族窒化物半導体発光素子は、結晶基板上に形成された、III族窒化物半導体(組成式 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}_{1-a}\text{M}_a$ :  $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ で且つ、 $x + y + z = 1$ であり、そしてMは窒素(N)とは別の第V族元素を表し、 $0 \leq a < 1$ である。)を含むIII族窒化物半導体発光素子であって、結晶基板側よりn型層、発光層、およびp型層をこの順序で有し、n型層にGeがドーピングされた領域を含み、かつn型層よりもキャリア濃度の低い下地層をn型層と結晶基板との間に有する。本発明において、上記のn型層、発光層、p型層もしくは下地層はいずれも上記の組成式で表されるIII族窒化物半導体から選ばれうる。上記組成式におけるMとしては、P、As、Sb等が挙げられる。

##### 【0013】

本願発明に係る、Geをドーピングした領域を含むn型層を有し基板との間に低ドーピング層を有する発光素子をなすIII族窒化物半導体層よりなる積層構造は、融点が比較的高く、耐熱性のあるサファイア( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶)や酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )もしくは酸化ガリウム・リチウム(組成式 $\text{LiGaO}_2$ )等の酸化物単結晶材料、珪素(Si)単結晶(シリコン)や立方晶或いは六方晶結晶型の炭化珪素(SiC)等のIV族半導体単結晶からなる基板上に形成される。基板材料には、リン化ガリウム(GaP)や砒化ガリウム(GaAs)等のIII-V族化合物半導体単結晶材料も利用できる。その中には、窒化ガリウム結晶からなる単結晶基板も含まれる。発光層からの発光を透過できる、光学的に透明な単結晶材料は基板として有効に利用できる。

##### 【0014】

GaN基板を除いて、原理的には窒化ガリウム系化合物とは格子整合しない上記の基板上に窒化ガリウム系化合物半導体を積層するために、特許第3026087号公報や特開平4-297023号公報に開示されている低温パッファ法や特開2003-243302号公報などに開示されているSeeding Process(SP)法と呼ばれる格子不整合結晶エピタキシャル成長技術を用いることができる。特に、GaN系結晶を作製することが可能な程度的高温でAlN結晶膜を作製するSP法は、生産性の向上などの観点で優れた格子不整合結晶エピタキシャル成長技術である。

##### 【0015】

本発明に係わるゲルマニウム原子をドーピングした領域を含むn型層を有するIII族窒化物半導体発光素子は、有機金属化学的気相堆積法(MOCVD、MOVPEまたはOMVPEなどと略称される。)、分子線エピタキシャル法(MBE)法、ハロゲン(halogen)気相成長法、ハイドライド(水素化物)気相成長法等の気相成長手段に依り形成で



きる。ゲルマニウムの添加源としては、ゲルマンガス（分子式： $\text{GeH}_4$ ）や、テトラメチルゲルマニウム（分子式： $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$ ）やテトラエチルゲルマニウム（分子式： $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Ge}$ ）等の有機ゲルマニウム化合物を利用できる。MBE法では、元素状のゲルマニウムもドーピング源として利用できる。例えば、MOCVD法では、n型窒化ガリウム層は、サファイア基板上に、 $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$ を使用して形成する。

#### 【0016】

Geをドーピングするn型層としては、膜厚は、 $1\sim 10\mu\text{m}$ であることが望ましく、 $2\sim 5\mu\text{m}$ であることが更に好適である。

#### 【0017】

本発明のIII族窒化物半導体発光素子において、n型層はGeがドーピングされた領域を含むことが必要である。n型層にGeをドーピングする場合、n型層の全体にGeをドーピングしても良いし、一部の領域にGeをドーピングしても良い。また、n型層において、Geのドーピング量を実質的に同一とする必要はない。特に、発光層と接する領域に近いn型層においてGeの濃度を上げることは、高出力化、低駆動電圧化に有効である。

#### 【0018】

n型層中の、Geをドーピングした領域の構造としては、表面の平坦性を確保するための技術として、Ge原子濃度を周期的に変化させた構造をとることができる。この領域は、II族窒化物半導体層の気相成長時にGeのドーピング源の気相成長反応系への供給量を経時的に、周期的に変化させて形成する。例えば、Geのドーピング源を気相成長領域へ供給せずに、アンドープの薄層を形成した後、気相成長領域へ多量のGeドーピング源を瞬時に供給して、Ge原子を高い濃度で含む薄層を形成する。このGeドーピング源の気相成長反応系への供給量を増減させれば、Ge原子濃度を周期的に変化させた領域を形成できる。また、Ge原子濃度を低濃度とする薄層を成長した後、Ge原子を高濃度に添加するに適する様に、V/III比率等の成長条件が調整できるまで、成長中断し、Ge原子を高濃度に含む薄層を接合させて設けて形成する。

なお、Ge原子濃度を周期的に変化させた構造においては、この構造を含む全体のキャリア濃度をHall効果測定によって測定することができる。多くの場合、これはGe原子濃度に膜厚をかけて平均化した濃度となる。Ge原子濃度を周期的に変化させた構造についてn層のキャリア濃度という場合は、このHall測定によって得られる平均されたキャリア濃度をさすものとする。

#### 【0019】

Geを高濃度に含むn型III族窒化物半導体層の膜厚とGeを低濃度に含むn型III族窒化物半導体層の層厚の合計、すなわち、周期層厚は、 $0.5\text{nm}$ 以上が適する。好ましくは、 $1\text{nm}$ 以上、さらに好ましくは、 $2\text{nm}$ 以上である。層厚の合計が $0.5\text{nm}$ 未満になるとGeドーピング層を周期的に積層する効果が得られ難くなる。

#### 【0020】

すなわち、1周期中の高濃度Geドーピング層が低濃度Geドーピング層より厚い場合、ピット形成が抑制できず平坦性が得られ難い。一方、1周期中の低濃度Geドーピング層が高濃度Geドーピング層と同等かそれ以上厚い場合は、平坦性は良好になる。したがって、低濃度Geドーピング層の厚さは、Geをドーピングした薄層の層厚以上とするのが望ましい。Ge原子濃度をより小とするため、アンドープのn型III族窒化物半導体薄層から構成すると、Ge原子を高濃度に含むn型III族窒化物半導体薄層の表面に存在するピットを埋め尽くす効果がさらに高まり、表面の平坦なGeドーピングIII族窒化物半導体薄層を得るのに有効となる。

#### 【0021】

ただし、低濃度層を厚くしすぎると、高抵抗化してしまい、n電極のコンタクト抵抗が上昇するので、好ましくない。すなわち、低濃度層が大であると、順方向電圧（所謂、 $V_f$ ）或いは閾値電圧（所謂、 $V_{th}$ ）の低いIII族窒化物半導体発光素子を得るに不利である。

#### 【0022】

積層させる周期数は、1以上で200以下が適する。好ましくは1以上で100以下、さらに好ましくは、1以上で50以下である。

#### 【0023】

Geを高濃度を含むn型III族窒化物半導体層の内部のGe原子濃度は、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とするのが適する。好ましくは、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下、さらに好ましくは、 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。Geを高濃度を含むn型III族窒化物半導体層の内部のGe原子濃度は、必ずしも一定でなくても良く、濃度を連続的もしくは不連続に変化させても良い。

#### 【0024】

Geを低濃度を含むn型III族窒化物半導体層の内部のGe原子濃度は、Geを高濃度を含むn型III族窒化物半導体層の内部のGe原子濃度より低濃度であり、かつ、下記の分析法による定量下限界以上 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下とするのが適する。好ましくは、定量下限界以上 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下、さらに好ましくは、定量下限界以上 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下であり、むしろ、ドーピングしない方が好ましい。また、Geを低濃度を含むn型II族窒化物半導体層の内部のGe原子の濃度は、必ずしも一定でなくても良く、濃度を連続的もしくは不連続に変化させても良い。Ge原子の濃度を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 超とすると、表面の小孔の密度が急激に増加するため好ましくない。

#### 【0025】

Ge原子の濃度は、例えば、2次イオン質量分析法（英略称：SIMS）で測定できる。これは、試料の表面に1次イオンを照射することにより、イオン化して飛び出した元素を質量分析する手法であり、特定の元素の深さ方向の濃度分布を観察かつ定量できる。II族窒化物半導体層中に存在するGe元素についてもこの手法などが有効である。

#### 【0026】

高濃度Geドープ層の濃度を $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上とすると、順方向電圧の低いLEDを構成するに貢献できる。一方で、 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 超とすると、ゲルマニウム原子濃度を周期的に変化させた領域の全体のキャリア濃度は、概ね $(3 \sim 4) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。この原子濃度を超えてGeをドーピングすると、表面の小孔の密度が急激に増加するため好ましくはない。

#### 【0027】

Geを高濃度にドープした領域と低濃度にドープした領域とで、組成を変えることができる。特に、Geをドープした層でInやAlを組成に含ませることは、平坦化を実現する上で重要な技術である。Geをドープした層の組成は、Inの場合には0.1%以上で50%以下であることが望ましく、1%以上20%以下が最適である。Geをドープした層の組成は、Alの場合には0.1%以上で20%以下であることが望ましく、0.5%以上10%以下が最適である。

#### 【0028】

本発明において、n型層としてはnコンタクト層およびnクラッド層を含むのが好適であり、コンタクト層と発光層との間に、Geをドープしたnクラッド層を設けることが好ましい。nクラッド層は、AlGaIn、GaIn、InGaInなどで形成することが可能であるが、InGaInとする場合には発光層のInGaInのバンドギャップよりも大きい組成とすることが望ましい。nクラッド層のキャリア濃度は、nコンタクト層と同じでも良いし、大きくても小さくても良い。その上に形成される活性層の結晶性をよくするために、成長速度、成長温度、成長圧力、ドープ量などの成長条件を適宜調節して、平坦性の高い表面とすることが好ましい。

#### 【0029】

またnクラッド層は、組成や格子定数の異なる層を、交互に複数回積層して形成しても良い。その際、積層する層によって組成のほか、ドーパントの量や層厚などを変化させても良い。

#### 【0030】

本発明のIII族窒化物半導体発光素子においては、n型層よりもキャリア濃度の低い下

地層を n 型層と結晶基板との間に有することが必要である。

【0031】

基板上に結晶格子を緩衝するための層を設け、その上に窒化物半導体結晶層を作製する場合、緩衝層と接する層にはドーパント原子を高濃度にドーピングしない方が、結晶性の良い半導体結晶層を形成することができる。緩衝層上に高濃度にドーパントをドーピングした構造とすると、結晶に転位を生じやすくなる。また、ドーパントの量によっては、ピットを生じることもある。

【0032】

しかし、n コンタクト層にはある程度のキャリア濃度が必要であるため、緩衝層とコンタクト層の間にドーパント濃度の低い層を設けることで、結晶性を損なうことなく素子構造を形成することが可能である。素子構造の設計によって、低キャリア濃度層に電流を流す必要のない構造とすることが可能であるので、コンタクト層と基板の間に低キャリア濃度の層を設けることは、なんら不都合を生じるものではない。

【0033】

緩衝層の上に積層する下地層としての III 族窒化物半導体のキャリア濃度は、隣接する n 型層、例えば n コンタクト層よりも小さくされ、たとえば  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  程度以下の低ドーピングの GaN であることが望ましい。更に望ましくは、 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  以下であり、ドーピングする場合には Ge ドーピングが好適であるが、アンダードーピングであることが最も望ましい。このような下地層の膜厚は、1~20  $\mu\text{m}$  であることが望ましく、5~15  $\mu\text{m}$  であることが更に好適である。

【0034】

発光層としては、好ましくは量子井戸構造、さらに好ましくは多重量子井戸構造とすることができ。

【0035】

p 型層は通常 0.01~1  $\mu\text{m}$  の厚さで、発光層に接している p クラッド層と正極を形成するための p コンタクト層からなる。p クラッド層と p コンタクト層は兼ねることができ。p クラッド層は、GaN、AlGaN などを用いて形成し、p ドーパントとして Mg をドーピングする。電極とのコンタクトを取ることが容易なように、最表面を高キャリア濃度の層として形成することが望ましいが、大方の層においては高抵抗であっても構わない。つまり、ドーパントの量を減量しても問題はないし、ドーパントの活性化を阻害するとされている水素を含んでいても問題はない。むしろ、素子とした場合の逆耐圧が向上するので望ましい。

【0036】

p クラッド層に関しても、組成や格子定数の異なる層を、交互に複数回積層して形成しても良い。その際、積層する層によって組成のほか、ドーパントの量や膜厚などを変化させても良い。

【0037】

p コンタクト層は、GaN、AlGaN、InGaN などを用いることができ、不純物として Mg をドーピングする。Mg をドーピングした III 族窒化物半導体は、通常反応炉から取り出したままでは高抵抗であるが、アニール処理、電子線照射処理、マイクロ波照射処理など、活性化の処理を施すことで p 伝導性を示すとされているが、前述したとおり、活性化処理を施さずに利用できる場合もある。

【0038】

また、p コンタクト層として p 型不純物をドーピングした燐化ホウ素を用いることもできる。p 型不純物をドーピングした燐化ホウ素は、上記のような p 型化のための処理を一切行わなくても p 導電性を示す。

【0039】

これらの n 型層、下地層、活性層および p 型層を構成する III 族窒化物半導体の成長方法は特に限定されず、MBE、MOCVD、HVPE などの周知の方法を周知の条件で用いることができる。中でも、MOCVD 法が好ましい。

## 【0040】

原料には、窒素源としてアンモニア、ヒドラジン、アジ化物などを用いることができる。また、III族有機金属としてトリメチルガリウム(TMGa)、トリエチルガリウム(TEGa)、トリメチルインジウム(TMI n)、トリメチルアルミニウム(TMA l)などを用いることができる。また、ドーパント源としてシラン、ジシラン、ゲルマン、有機ゲルマニウム原料、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム(Cp<sub>2</sub>Mg)などを用いることができる。キャリアガスには窒素および水素を使用できる。

## 【0041】

負極は、各種組成および構造の負極が周知であり、これら周知の負極を何ら制限なく用いることができる。nコンタクト層と接する負極用のコンタクト材料としては、Al、Ti、Ni、Auなどのほか、Cr、W、Vなどを用いることができる。負極全体を多層構造としてボンディング性を付与することができることは言うまでもない。特に、最表面をAuで覆うことは、ボンディングをしやすくするためには好ましい。

## 【0042】

正極も、各種組成および構造の正極が周知であり、これら周知の正極を何ら制限なく用いることができる。

## 【0043】

透光性の正極材料としては、Pt、Pd、Au、Cr、Ni、Cu、Coなどを含んでも良い。また、その一部が酸化されている構造とすることで、透光性が向上することが知られている。反射型の正極材料としては、上記の材料の他に、Rh、Ag、Alなどを用いることができる。

## 【0044】

これらの正極は、スパッタリングや真空蒸着などの方法で形成することができる。特にスパッタリングを用いると、スパッタリングの条件を適切に制御することで、電極膜を形成した後にアニール処理を施さなくともオーミック接触を得ることができ、好適である。

## 【0045】

発光素子の構造としては、反射型の正極を備えたフリップチップ型の素子としても良いし、透光性の正極や格子型、櫛型の正極を備えたフェイスアップ型の素子としても良い。

## 【実施例】

## 【0046】

## 実施例1

アンドープの下地層と周期的に濃度を变化させて積層したGeドーブのn型層上に、Geドーブの障壁層を有する多重量子井戸からなる発光層を積層し、III族窒化物半導体発光ダイオードを構成する場合を例にして本発明を具体的に説明する。説明の中で、ドーパント濃度の測定は、全て前述したSIMS法によって行った。また、膜厚の測定は、白色光の反射率スペクトルを用いる方法や、断面TEM(Tunneling Electron Microscope)観察によった。実施例2以降も同様である。

## 【0047】

図1に本実施例に記載のLEDを作製するためのエピタキシャル積層構造体11の断面構造を模式的に示す。また、本実施例にて作成するLEDチップの模式図を図2に示す。

## 【0048】

エピタキシャル積層構造体は、一般的な減圧MOCVD手段を利用して以下の手順で形成した。まず、(0001)-サファイア基板101を、高周波(RF)誘導加熱式ヒータで成膜温度に加熱される半導体用高純度グラファイト製のサセプタ(susceptor)上に載置した。載置後、ステンレス鋼製の気相成長反応炉内に窒素ガスを流通し、炉内をパージした。

## 【0049】

気相成長反応炉内に、窒素ガスを8分間に亘って流通させた後、誘導加熱式ヒータを作動させ、基板101の温度を、10分間で室温から600℃に昇温した。基板101の温度を600℃に保ったまま、水素ガスと窒素ガスを流通させて、気相成長反応炉内の圧力

を $1.5 \times 10^4$ パスカル(Pa)とした。この温度及び圧力下で2分間、放置して、基板101の表面をサーマルクリーニング(thermal cleaning)した。サーマルクリーニングの終了後、気相成長反応炉内への窒素ガスの供給を停止した。水素ガスの供給は継続させた。

#### 【0050】

その後、水素雰囲気中で、基板101の温度を $1120^\circ\text{C}$ に昇温させた。 $1120^\circ\text{C}$ で温度が安定したのを確認した後、トリメチルアルミニウム(TMA1)の蒸気を随伴する水素ガスを8分30秒間、気相成長反応炉内へ供給した。これより、気相成長反応炉の内壁に以前より付着していた窒素(N)を含む堆積沈着物の分解により生じる窒素(N)原子と反応させて、サファイア基板101上に、数nmの厚さの窒化アルミニウム(AlN)薄膜(図示せず)を付着させた。TMA1の蒸気を随伴する水素ガスの気相成長反応炉内への供給を停止しAlNの成長を終了させた後、4分間待機し、気相成長炉内に残ったTMA1を完全に排出した。

#### 【0051】

続いて、アンモニア( $\text{NH}_3$ )ガスを気相成長反応炉内に供給し始めてから4分が経過した後、アンモニアガスの流通を続けながら、サセプタの温度を $1040^\circ\text{C}$ に降温した。サセプタの温度が $1040^\circ\text{C}$ になったのを確認した後、暫時、温度が安定するのを待ち、トリメチルガリウム(TMGa)の気相成長反応炉内への供給を開始し、アンドープGaN層102を4時間に亘って成長させた。アンドープGaN層102の層厚は $8\mu\text{m}$ とした。

#### 【0052】

次に、ウェーハ温度を $1140^\circ\text{C}$ に上昇し、温度が安定させたところで、テトラメチルゲルマニウム(以下 $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$ )を流通し、その後流通を停止するサイクルを100回繰り返す、 $2.0\mu\text{m}$ のGe濃度が周期的に変化するGeドープGaN層103を形成した。

#### 【0053】

GeドープGaN層を積層した後、 $730^\circ\text{C}$ で、Geドープn型 $\text{In}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$ クラッド層104を堆積した。このクラッド層104の層厚は $12.5\text{nm}$ とし、Geのドープ量は $1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ とした。

#### 【0054】

次に、基板101の温度を $730^\circ\text{C}$ として、GaNからなる障壁層と、 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ よりなる井戸層とを含む5周期構造の多重量子井戸構造発光層105をGeドープn型 $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ クラッド層104上に設けた。多重量子井戸構造の発光層105にあつては、先ず、GeをドープしたGaN障壁層をGeドープn型 $\text{In}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$ クラッド層104に接合させて設けた。

#### 【0055】

GaN障壁層は、トリエチルガリウム(TEGa)をガリウム源とし、テトラエチルゲルマニウム(TEGe)をドーパント源として成長させた。層厚は $16\text{nm}$ とし、Geの濃度は $5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ とした。

#### 【0056】

$\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 井戸層は、トリエチルガリウム(TEGa)をガリウム源とし、トリメチルインジウム(TMIn)をインジウム源として成長させた。層厚は、 $2.5\text{nm}$ とし、アンドープとした。

#### 【0057】

多重量子井戸構造からなる発光層105上には、マグネシウム(Mg)をドーピングしたp型 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ クラッド層106を形成した。層厚は $10\text{nm}$ とした。p型 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ クラッド層106上には、更に、Mgをドーピングしたp型GaNコンタクト層107を形成した。Mgのドーピング源には、ビス-シクロペンタジエニルMg( $\text{bis-Cp}_2\text{Mg}$ )を用いた。Mgは、p型GaNコンタクト層107の正孔濃度が $8 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ となる様に添加した。p型GaNコンタクト層107の層厚は $100\text{nm}$

mとした。

【0058】

p型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>コンタクト層107の成長を終了した後、誘導加熱式ヒータへの通電を停止して、基板101の温度を、室温迄、約20分間で降温した。降温中は、気相成長反応炉内の雰囲気窒素を窒素のみから構成し、NH<sub>3</sub>の流量を減量した。その後、更にNH<sub>3</sub>の供給を停止した。基板101の温度が室温まで降温したのを確認して、積層構造体11を気相成長反応炉より外部へ取り出した。この時点で、上記のp型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>コンタクト層107は、p型キャリア(Mg)を電気的に活性化するためのアニール処理を行わなくても、既に、p型の伝導性を示した。

【0059】

次いで、公知のフォトリソグラフィ技術及び一般的なドライエッチング技術を利用して、n型オーミック電極108を形成する予定の領域に限り、高GeドープGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層103の表面を露出させた。露出させたGeドープn型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層103の表面には、表面側をクロム(Cr)および金(Au)を積層したn型オーミック電極108を形成した。残置した積層構造体11の表面をなすp型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>コンタクト層107の表面の全域には、一般的なスパッタ手段、及び公知のフォトリソグラフィ手段等を利用して、表面側から順に、白金(Pt)、銀(Ag)、及び金(Au)を積層させた反射型pオーミック電極109を形成した。

【0060】

次いで、III-V0 $\mu$ m角の平面視で正方形のLEDチップ(chip)10に切断し、サブマウントと呼ぶ結線補助部材に接着し、これをリードフレーム(図示せず)上に載置して、リードフレームに結線した金導線(図示せず)をリードフレームよりLEDチップ10へ素子駆動電流を通流できる様にした。

【0061】

リードフレームを介してn型及びp型オーミック電極108、109間に順方向に素子駆動電流を通流させた。順方向電流を20mAとした際の順方向電圧は3.0Vであった。また、20mAの順方向電流を通流した際の出射される青色帯発光の中心波長は460nmであった。また、一般的な積分球を使用して測定される発光の強度は、12mWに達し、高い強度の発光をもたらすIII族窒化物半導体LEDがもたらされた。

【0062】

このようにして作製したLEDに、50mAの電流を1000時間通電した後に同様の測定を実施したが、発光の強度、駆動電圧ともに変化がなかった。また、10 $\mu$ A通電させるための逆耐電圧は、20Vから変化していなかった。

実施例2

まず、実施例1においてアンドープとした102層に対し微量のGeドープングを行った構造に対し、III族窒化物半導体発光ダイオードを構成する場合を例にして本発明を具体的に説明する。

【0063】

実施例1においてアンドープとした102層に対しGeをドープを行い122層とした、Geのドープ量は $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とし、それ以降は気相成長反応炉より外部へ取り出すまでした。実施例1と同様の手順によって行った。

【0064】

次いで、公知のフォトリソグラフィ技術及び一般的なドライエッチング技術を利用して、n型オーミック電極108を形成する予定の領域に限り、高GeドープGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層103の表面を露出させた。露出させたGeドープn型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層103の表面には、表面側をチタン(Ti)および金(Au)を積層したn型オーミック電極108を形成した。残置した積層構造体12の表面をなすp型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>コンタクト層107の表面の全域には、一般的な真空蒸着手段、及び公知のフォトリソグラフィ手段等を利用して、表面側から順に、白金(Pt)及び金(Au)を積層させた透明型pオーミック電極109とボンディング用の電極110を形成した。

## 【0065】

ついで、 $350\mu\text{m}$ 角の平面視で正方形のLEDチップ(chip)20に切断し、リードフレーム(図示せず)上に載置し、金導線(図示せず)をリードフレームに結線して、リードフレームよりLEDチップ20へ素子駆動電流を通流できる様にした。

## 【0066】

リードフレームを介してn型及びp型オーミック電極108、110間に順方向に素子駆動電流を通流させた。順方向電流を20mAとした際の順方向電圧は2.9Vであった。また、20mAの順方向電流を通流した際の出射される青色帯発光の中心波長は460nmであった。また、一般的な積分球を使用して測定される発光の強度は、5.5mWに達し、比較例1, 2に対し高い強度の発光をもたらすIII族窒化物半導体LEDがもたらされ、Geドーパントの優位性が示された。

## 比較例1

まず、実施例1においてアンドープとした102層に対し微量のSiドーピングを行った構造に対し、III族窒化物半導体発光ダイオードを構成する場合を例にして本発明を具体的に説明する。

## 【0067】

実施例1においてアンドープとした102層に対しSiドーピングを行い112層とした、Siのドーピング量は $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ とし、それ以降は気相成長反応炉より外部へ取り出すまでした。実施例1と同様の手順によって行った。

## 【0068】

次いで、公知のフォトリソグラフィ技術及び一般的なドライエッチング技術を利用して、n型オーミック電極108を形成する予定の領域に限り、高GeドーピングGaN層103の表面を露出させた。露出させたGeドーピングn型GaN層103の表面には、表面側をチタン(Ti)および金(Au)を積層したn型オーミック電極108を形成した。残置した積層構造体12の表面をなすp型GaNコンタクト層107の表面の全域には、一般的な真空蒸着手段、及び公知のフォトリソグラフィ手段等を利用して、表面側から順に、白金(Pt)及び金(Au)を積層させた透明型pオーミック電極109とボンディング用の電極110を形成した。

## 【0069】

次いで、 $350\mu\text{m}$ 角の平面視で正方形のLEDチップ(chip)20に切断し、リードフレーム(図示せず)上に載置し、金導線(図示せず)をリードフレームに結線して、リードフレームよりLEDチップ20へ素子駆動電流を通流できる様にした。

## 【0070】

リードフレームを介してn型及びp型オーミック電極108、110間に順方向に素子駆動電流を通流させた。順方向電流を20mAとした際の順方向電圧は2.9Vであった。また、20mAの順方向電流を通流した際の出射される青色帯発光の中心波長は460nmであった。また、一般的な積分球を使用して測定される発光の強度は、4.8mWであった。

## 比較例2

実施例1のアンドープGaN層102を積層せず、AlNバッファ上に実施例1のGeドーピングGaN層103を形成し、以降成長炉から取り出すまで実施例1と同様に行った構造体13に実施例2と同様の条件で電極の形成、リードフレーム上への載置、結線を行い、LEDを作製した。その結果、順方向電流を20mAとした際の順方向電圧は2.9Vであった。また、20mAの順方向電流を通流した際の出射される青色帯発光の中心波長は460nmであった。順方向電流20mA通電時の特性として、一般的な積分球を使用して測定される発光の強度は、3.2mWとキャリア濃度の低い下地層を用いた時よりも低い発光出力となった。

## 【0071】

このようにして作製したLEDに、50mAの電流を1000時間通電した後に同様の測定を実施したところ、発光の強度は3mWに低下していた。また、10 $\mu\text{A}$ 通電させる

ための逆耐電圧は、20 Vから5 Vへ低下していた。

【産業上の利用可能性】

【0072】

本発明の窒化ガリウム系化合物半導体積層物を用いて得られる発光素子は、従来方法によって得られるIII-V族窒化物半導体素子に比べ発光特性に優れ、さらに長時間通電によるエージングによって特性の変化をみせないもので、その産業上の利用価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】実施例1に記載の積層構造体の積層構成を示す断面模式図である。

【図2】実施例1に記載のLEDの平面模式図である。

【図3】実施例2に記載の積層構造体の積層構成を示す断面模式図である。

【図4】実施例2に記載のLEDの平面模式図である。

【図5】比較例1に記載の積層構造体の積層構成を示す断面模式図である。

【符号の説明】

【0074】

10...LED

20...LED

11...積層構造体

12...積層構造体

13...積層構造体

101...結晶基板

102...アンドープGaN層

103...Geをドーブしたn型GaN層

104...n型InGaNクラッド層

105...障壁層にGeをドーブした多重量子井戸構造発光層

106...p型AlGaNクラッド層

107...p型GaNコンタクト層

108...n型オーミック電極

109...p型オーミック電極

110...p型ボンディングパッド

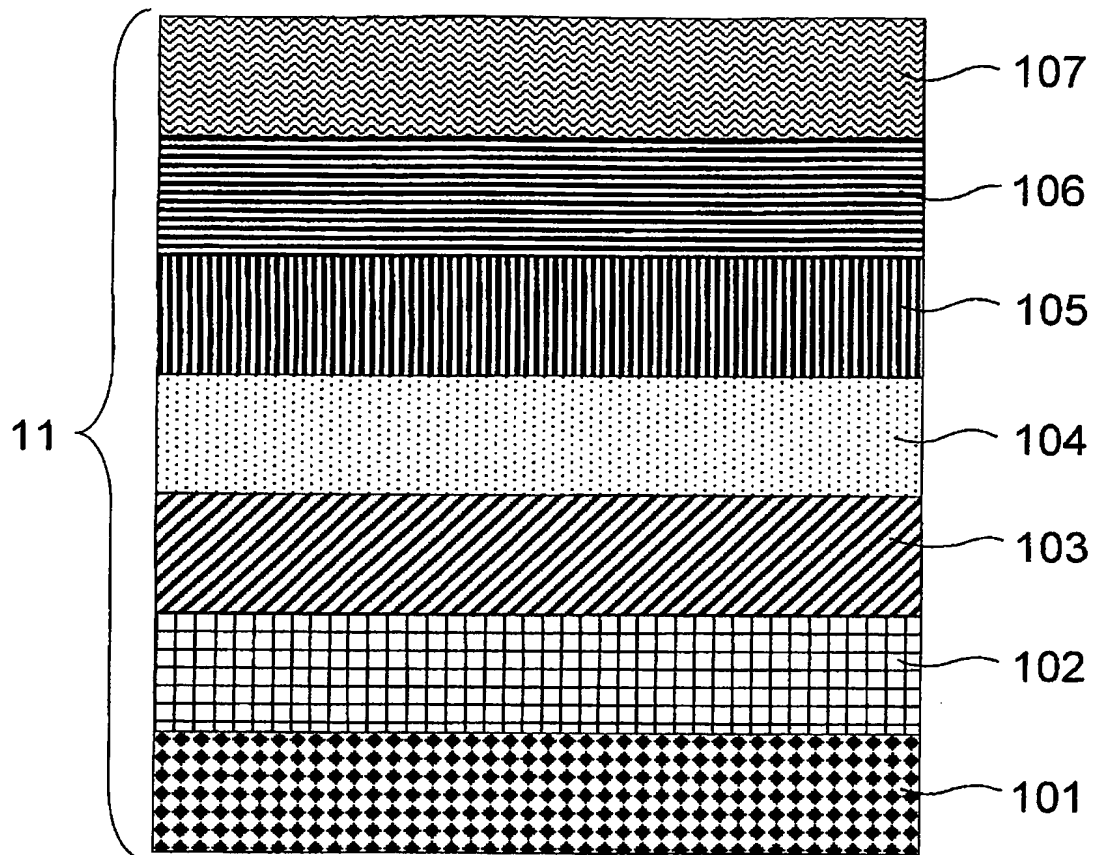
112...Siをドーブした低ドーブ下地層

122...Geをドーブした低ドーブ下地層



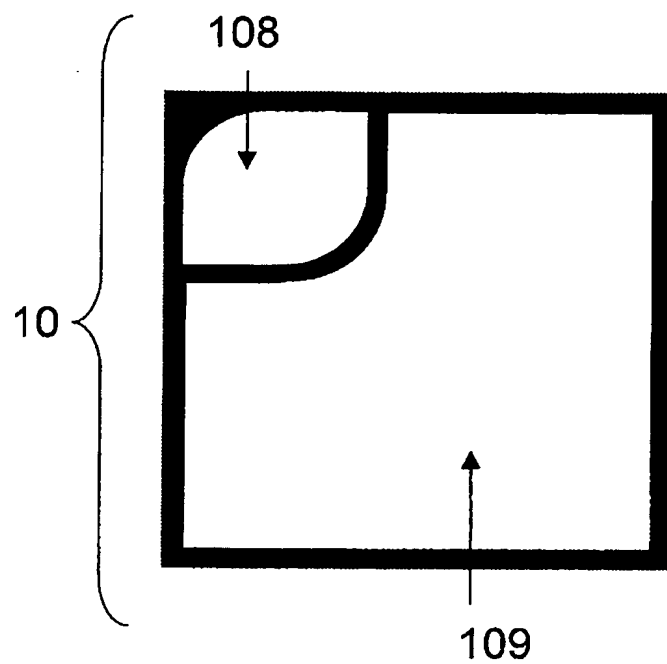
【書類名】図面  
【図1】

図1



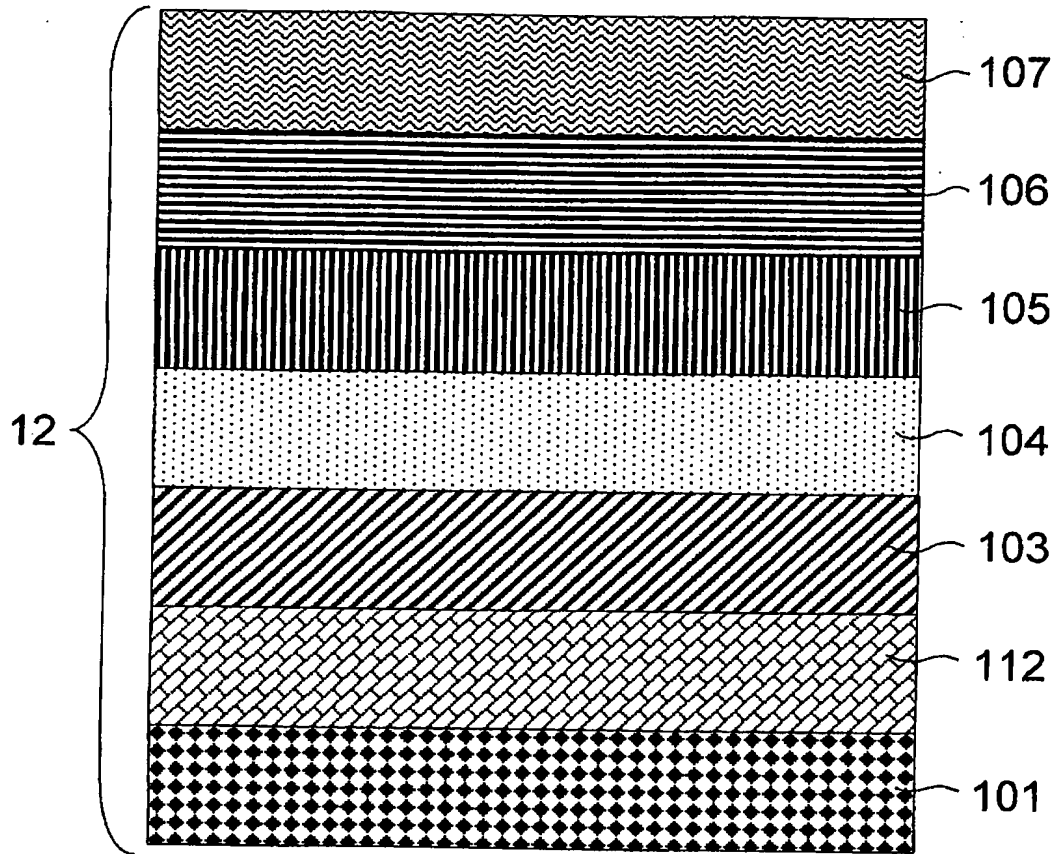
【図 2】

図2



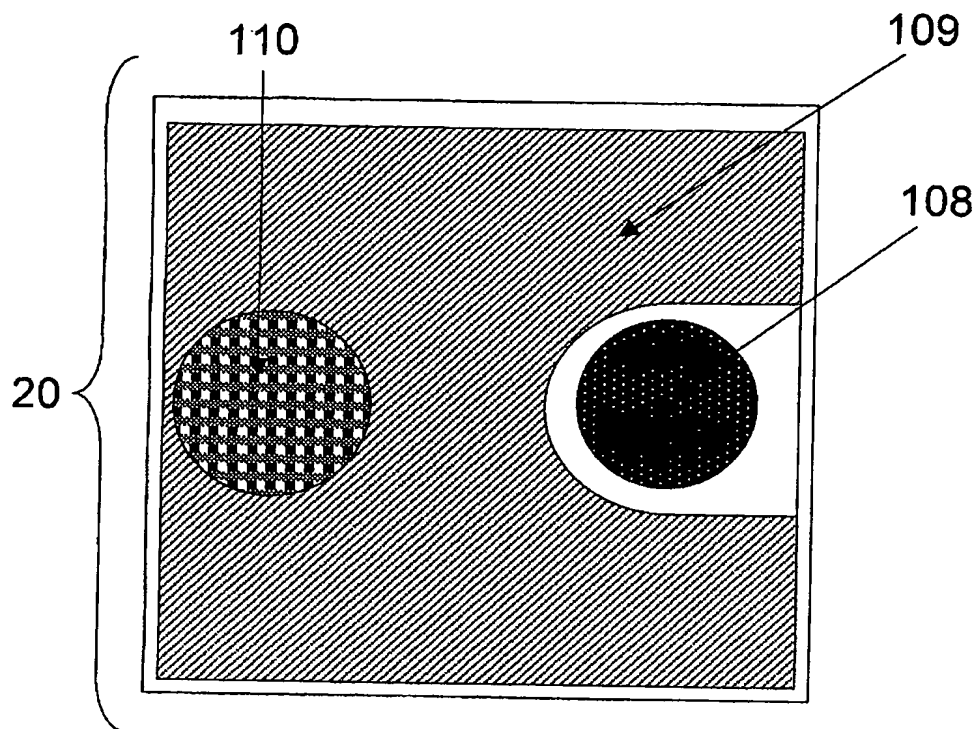
【図 3】

図 3



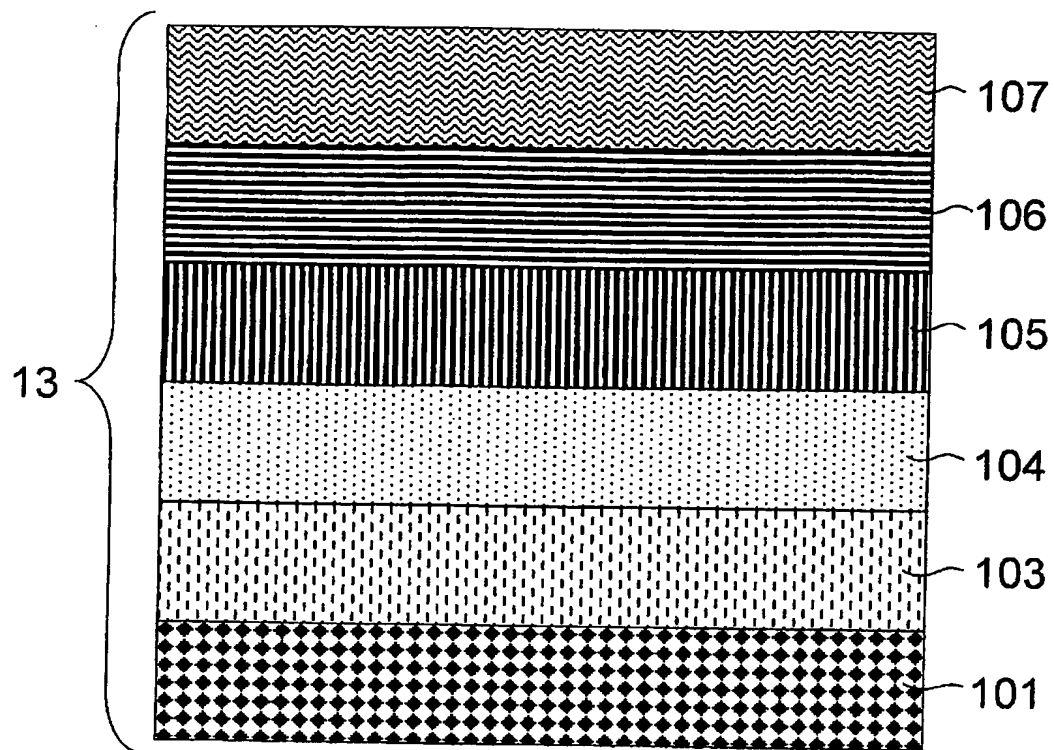
【図 4】

図 4



【図 5】

図 5



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 本発明は、発光特性に優れ、エージングによる発光出力低下、逆耐電圧減少等の特性変化が極めて少ないIII族窒化物半導体発光素子を得ることを目的とする。

【解決手段】 結晶基板上に形成された、III族窒化物半導体（組成式  $Al_xGa_yIn_zN_{1-a}M_a$  :  $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$  かつ  $x+y+z=1$  であり、そして M は窒素 (N) とは別の第V族元素を表し、 $0 \leq a < 1$  である。）を含むIII族窒化物半導体発光素子であって、結晶基板側より n 型層、発光層および p 型層をこの順序で有し、n 型層にゲルマニウム (Ge) がドーピングされた領域を含み、かつ n 型層よりもキャリア濃度の低い下地層を n 型層と結晶基板との間に有することを特徴とするIII族窒化物半導体発光素子。

【選択図】 図1

特願 2004-153709

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1990年 8月27日

新規登録

住 所

東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名

昭和電工株式会社